ROZDZIAŁ 8. SUPLEMENT 2

ISTOTA WIĄZANIA CHEMICZNEGO

Przypadek H_2 w obrazie orbitali molekularnych

Weźmy pod uwagę najprostszy układ *dwuelektronowy*: molekułę H_2. Aby wprowadzić jak najmniej zmian, zachowamy wszystko tak, jak było dla jonu H_2^+ (odległość, orbitale atomowe), a zmienimy tylko jedną rzecz: dodamy drugi elektron.

Zobaczmy, jak wygląda teraz sprawa wiązania chemicznego. W tym przypadku mamy do dyspozycji kilka podejść przybliżonych. Na przykład jednym z tych podejść jest przybliżenie orbitali molekularnych, w którym funkcję stanu podstawowego przedstawiamy w postaci wyznacznika złożonego ze spinorbitali. W innym podejściu funkcja falowa może mieć postać funkcji Heitlera–Londona, w której podkreśla się, że gdy pierwszy elektron jest przy jądrze a, drugi jest przy jądrze b i na odwrót. Oba te podejścia prowadzą do powstania wiązania chemicznego, ale każde z nich nieco inaczej to powstanie opisuje.

Weźmy najpierw metodę orbitali molekularnych. W metodzie tej funkcja falowa proponowana jest w postaci wyznacznika

$$\begin{aligned}\psi &= \frac{1}{\sqrt{2}}\det[\phi_1(1)\phi_2(2)] = \varphi(1)\varphi(2)\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)\right] = \\ &= \frac{1}{2(1+S)}\big[a(1)b(2)+a(2)b(1)+a(1)a(2)+b(1)b(2)\big]\big[\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)\big],\end{aligned}$$

w którym spinorbitale $\phi_1(1)=\varphi(1)\alpha(1)$ i $\phi_2(2)=\varphi(2)\beta(2)$, $\varphi=\sqrt{\frac{1}{2(1+S)}}[a(1)+b(2)]$ jest orbitalem wiążącym, a a i b to orbitale $1s$ scentrowane na odpowiednich jądrach. Średnia energia kinetyczna dwóch elektronów obliczona z funkcją ψ (po wycałkowaniu po spinach) wyraża się przez

$$\overline{T}=\int\varphi^*(1)\varphi^*(2)\Big(-\frac{1}{2}\Delta_1-\frac{1}{2}\Delta_2\Big)\varphi(1)\varphi(2)\,\mathrm{d}V_1\mathrm{d}V_2=2\Big(\varphi\,|-\frac{1}{2}\Delta|\,\varphi\Big).$$

Biorąc pod uwagę, że w rozpatrywanym przez nas najprostszym przypadku $\varphi=[2(1+S)]^{-1/2}(a+b)$, otrzymujemy

$$\overline{T}=2\,\frac{T_{aa}+T_{ab}}{1+S},$$

a zmiana średniej energii kinetycznej elektronów w H_2 w porównaniu ze średnią energią kinetyczną elektronów w atomach wynosi

$$\Delta T=\overline{T}-2T_{aa}=2\,\frac{T_{ab}-ST_{aa}}{1+S}.$$

Korzystając podobnie jak poprzednio z tego, że funkcje a i b są funkcjami własnymi hamiltonianów dla atomu wodoru, otrzymujemy tę zmianę energii kinetycznej wyrażoną formalnie przez pewne całki związane z energią potencjalną:

$$\Delta T=-2\,\frac{V_{ab,a}-SV_{aa,a}}{1+S}.$$

Wynik ten jest dwa razy większy od uzyskanego w przypadku H_2^+, ale jest to zrozumiałe, bo mamy teraz dwa elektrony, a nie jeden.

Średnią wartość energii potencjalnej obliczymy jako

$$\overline{V} = \left\langle \psi \,\middle|\, -\frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} \,\middle|\, \psi \right\rangle,$$

a po scałkowaniu po spinach jako

$$\overline{V} = \int \varphi^*(1)\varphi^*(2) \left(-\frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} \right) \varphi(1)\varphi(2)\, \mathrm{d}V_1 \mathrm{d}V_2.$$

Po podstawieniu rozwinięcia LCAO dostajemy

$$\overline{V} = \frac{2}{1+S}\left(V_{aa,a} + V_{aa,b} + 2V_{ab,a}\right) + \frac{1}{2(1+S)^2}[(aa|aa) + 2(aa|bb) + (ab|ab) + 4(aa|ab)],$$

a po odjęciu $2V_{aa,a}$ otrzymujemy zmianę energii potencjalnej przy przejściu od dwóch atomów wodoru do molekuły wodoru:

$$\begin{aligned} \Delta V &= \overline{V} - 2V_{aa,a} = \\ &= -2\,\frac{S}{1+S}V_{aa,a} + \frac{2}{1+S}V_{aa,b} + \frac{4}{1+S}V_{ab,a} + \\ &\quad + \frac{1}{2(1+S)^2}\big[(aa|aa) + 2(aa|bb) + (ab|ab) + 4(aa|ab)\big]. \end{aligned}$$

Zmiana energii całkowitej prowadzi do dokładnego kasowania członów występujących w ΔT z pewnymi członami z ΔV i w rezultacie przewagi zmiany ΔV nad ΔT otrzymujemy po uwzględnieniu odpychania jąder:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta T + \Delta V + \frac{1}{R} = \\ &= \frac{2}{1+S}(V_{aa,b} + V_{ab,a}) + \frac{1}{R} + \frac{1}{2(1+S)^2}\big[(aa|aa) + 2(aa|bb) + (ab|ab) + 4(aa|ab)\big]. \end{aligned}$$

Dwa ostatnie człony, tzn. $1/R$ i następny, „*rozwiązują*”, a nie wiążą atomy. Nic dziwnego, bo pierwszy z nich to odpychanie się jąder, a drugi — odpychanie się elektronów. Natomiast oba człony z V są ujemne (i ich wkład do wiązania eksponencjalnie rośnie, gdy R maleje!), a więc te właśnie człony odpowiedzialne są za powstanie wiązania (dla bardzo małych R i tak przeważa człon $1/R$ — tak powinno być).

Są to te same człony, które występowały przy analizie H_2^+, ale są pomnożone przez 2, bo w H_2 są dwa elektrony.

Oznaczają one odpowiednio oddziaływanie ładunku elektronowego na atomie a pomniejszonego o ładunek, który spłynął na środek wiązania, sumarycznie: $-\frac{1-S}{1+S} = -\frac{1}{1+S}$, z jądrem b i na odwrót (te dwa przyczynki są równe) oraz oddziaływanie ładunku, który spłynął na środek wiązania z atomu a, z jądrem b i na odwrót (znowu

równe wkłady, razem $-\frac{2S}{1+S}$). *Summa summarum* można powiedzieć, że *wiązanie chemiczne powstaje z tej samej przyczyny, co w* H_2^+, *i jest tym silniejsze (ładunek na środku wiązania większy), im większa całka nakrywania* S.

W klasycznym podejściu (całkowita gęstość elektronowa jest wtedy *sumą* nienaruszonych gęstości atomowych) zbliżanie się dwóch atomów wodoru prowadziłoby do powstania oddziaływań: elektronu przy atomie a z jądrem b, elektronu przy atomie b z jądrem a, jąder ze sobą i elektronów (każdy przy „swoim" jądrze) ze sobą, co odpowiada:

$$\Delta E_{\text{klas}} = V_{aa,b} + V_{bb,a} + \frac{1}{R} + (ab|ab) = 2V_{aa,b} + \frac{1}{R} + (ab|ab).$$

Widać, że obraz klasyczny różni się od obrazu kwantowego bardzo istotnie. Odpychanie elektronów staje się jednakowe w obu obrazach dopiero wtedy, gdy $R = 0$ (wówczas $S = 1$, $a = b$).

Przypadek H_2 w obrazie Heitlera–Londona

Obraz molekuły wodoru uzyskany metodą orbitali molekularnych jest ułomny. Ułomność ta przeradza się w poważną chorobę dla dużych odległości międzyatomowych (które co prawda nie są takie istotne dla wiązań chemicznych). Może się to nie podobać i można zaproponować funkcję falową Heitlera–Londona[1,2] dla molekuły wodoru. To właśnie od propozycji tej funkcji falowej zaczęła się chemia kwantowa:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}}\left[a(1)b(2) + a(2)b(1)\right]\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)\right]. \tag{1}$$

Taka funkcja będzie nadal ułomna (tylko inaczej), ale dla dużej odległości międzyatomowej będzie bardzo dobra. Obliczamy, tak jak poprzednio[3], ΔT i ΔV:

$$\begin{aligned}\Delta T &= 2\,\frac{T_{ab}S - T_{aa}S^2}{1+S^2} = -2\,\frac{V_{ab,a}S - V_{aa,a}S^2}{1+S^2},\\ \Delta V &= \frac{2V_{aa,b} + 4V_{ab,a}S - 2S^2V_{aa,a} + (ab|ab) + (ab|ba)}{1+S^2}.\end{aligned}$$

Zmiana energii całkowitej jest sumą tych dwóch składników i członu odpychania międzyjądrowego $1/R$:

$$\Delta E = \frac{2}{1+S^2}(V_{aa,b} + V_{ab,a}S) + \frac{1}{R} + \frac{1}{1+S^2}[(ab|ab) + (ab|ba)]. \tag{2}$$

Jest to wynik bardzo podobny do wyniku uzyskanego dla przybliżenia orbitali molekularnych. Różni się on S^2 zamiast S i członem odpychania elektronowego. Aby zinterpretować ten wynik, obliczmy $|\psi|^2$:

$$|\psi|^2 = \frac{1}{2(1+S^2)}[a(1)^2b(2)^2 + a(2)^2b(1)^2 + 2a(1)b(1)a(2)b(2)].$$

[1] Biografie tych uczonych podane są w rozdz. 10 podręcznika.

[2] Będzie ona omówiona w rozdz. 10 podręcznika.

[3] Rezultat sumowania po zmiennych spinowych jest taki sam jak wtedy, gdy w funkcji falowej pominiemy całkowicie jej część spinową $\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)\right]$.

Gęstość prawdopodobieństwa znalezienia elektronu nr 1 w pozycji x_1, y_1, z_1, a elektronu nr 2 gdziekolwiek obliczymy jako $\int |\psi|^2 \, \mathrm{d}v_2$. Aby otrzymać gęstość elektronową w pozycji x, y, z, musimy tę gęstość pomnożyć przez 2, bo drugi elektron ma taki sam rozkład gęstości jak pierwszy. Całka z gęstości elektronowej po całej przestrzeni da nam wtedy liczbę elektronów, czyli w naszym przypadku 2. Rozkład gęstości tej chmury elektronowej (o całkowitym ładunku -2) jest więc równy:

$$2 \int |\psi|^2 \, \mathrm{d}v_2 = \frac{1}{1+S^2}(a^2 + b^2 + 2abS).$$

Człon $\frac{a^2}{1+S^2}$ odpowiada chmurze skupionej wokół jądra a, człon $\frac{b^2}{1+S^2}$ — chmurze wokół jądra b, a $\frac{2abS}{1+S^2}$ — chmurze w środku wiązania. Można więc powiedzieć, że z każdego z jąder spłynęło $-\left(1-\frac{1}{1+S^2}\right) = -\frac{S^2}{1+S^2}$ elektronu na *środek wiązania*, gdzie chmura elektronowa zawiera $\frac{2S^2}{1+S^2}$ elektronu. Zwróćmy uwagę, że przy opisie metodą orbitali molekularnych otrzymaliśmy podobny obraz, ale tam chmura na środku zawierała $\frac{2S}{1+S}$ ładunków elektronowych.

Uzyskany przez nas wzór (2) opisujący ΔE można więc zinterpretować tak, że oba jądra i oba elektrony się odpychają (ostatnie trzy człony), a to, co wiąże molekułę, to przyciąganie chmury elektronowej jednego atomu przez przeciwne jądro (pierwszy człon) oraz przyciąganie chmury elektronowej, która spłynęła z jądra na *środek wiązania*, przez przeciwne jądro (drugi człon). Klasyczne wyrażenie na oddziaływanie dwóch atomów wodoru ΔE_{klas} w swoich członach ujemnych miałoby oddziaływanie jądra z całym ładunkiem elektronu na przeciwnym jądrze.

W przypadku użycia funkcji Heitlera–Londona także stwierdzamy, że istotne dla wiązania chemicznego jest spłynięcie elektronów z jąder na środek wiązania i przyciąganie tak powstałej chmury elektronowej przez oba jądra.